

学校编码: 10384  
学号: 19820131152982

分类号\_\_密级\_\_  
UDC\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

# 几种宽禁带半导体电子结构以及热电性质的 第一性原理研究

Electronic structures and thermoelectric properties of  
several wide-band-gap semiconductors

作者姓名 黄政

指导教师姓名: 郑金成 教授

专 业 名 称: 光伏工程

论文提交日期:

论文答辩时间:

学位授予日期:

答辩委员会主席: \_\_

评阅人: \_\_

2016 年 4 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年        月        日

---

## 摘要

由于化石能源的飞速消耗以及人类在应用化石能源过程中造成的环境污染，开发清洁可持续的新能源成为研究热点，热电作为新能源开发中的一员，在研究中遇到的主要问题是材料的热电转换效率难以提高。本文的主要工作是以第一性原理为基础，以SiC，GaN，ZnO等几种宽禁带半导体为对象，研究宽禁带半导体材料结构变化与其热电效率高低的关系。通过Quantum espresso和WIEN2k计算材料的电子结构，再用Boltztrap软件计算材料的热电性质，我们可以比较不同结构的同种化合物热电性质的变化情况，并找出定性的规律，为实验人员提供理论支持。

第一部分的工作主要内容是研究II – VI族化合物（ZnO），III – V族化合物(GaN)和IV – IV族化合物(SiC)在n型掺杂时不同结构(3C, 2H, 4H, 6H)的热电性质的变化。结果表明，对于SiC，从3C，6H，4H到2H，随着结构六角程度的递增，材料热电性质随之得到提高，而GaN和ZnO并没有这种趋势；在各个结构中，4H – SiC，2H – GaN和2H – ZnO分别在各种结构中拥有最好的热电功率因子，在高温情况下有潜在应用价值；不同族化合物热电性质与其结构的依赖程度很可能与其离子性相关。

第二部分的主要内容是研究III族二维氮化物BN, AlN, GaN在平面内不同应力下的电子以及热电性质。相比BN和GaN而言，AlN二维结构在应力变化的时候更具有稳定性，没有发生带隙类型的变化。在计算热电性能的过程中，我们用形变势的方法计算了这三种二维材料的迁移率和弛豫时间，并把弛豫时间的计算结果应用到后面热电优值的计算中。通过热电性能的计算，我们可以估算出在室温下三种二维材料无应力作用时候的热电优值，结果显示p型GaN，p型AlN和n型BN有较高的ZT值。同时我们展示三种二维材料p型掺杂和n型掺杂情况下的热电性质随温度和载流子浓度变化而变化的二维图。最后我们比较有应力作用的时候，材料相对功率因子的变化以及相对功率因子峰值与应力的依赖性。n型BN和p型GaN的相对功率因子峰值与应力有很强的关联，尤其对于p型GaN，我们可以通过调节strain来提升其热电性能。

第三部分的主要内容是通过第一性原理简单计算，对比吸收谱的结果，解

---

释材料内部结构变化对其电子性质的影响。对于ZnO掺N，当有一个氧被氮替代后，从Zn到原先氧的电子转移会减少。正是由于这个原因，才有XAS的实验结果。而在STO系统中，通过退火，可以使一些区域的原子重新排列，从而降低热导率提升 $ZT$ 值。

**关键词：**热电；宽禁带；第一性原理

厦门大学博硕士论文摘要库

---

## Abstract

Thermoelectric (TE) materials have attracted a lot of attention in recent years because of their ability to convert heat energy into electricity with reduced pollution. The thermal–electricity conversion efficiency of TE materials is defined as the dimensionless figure of merit  $ZT$  and it is hard to improve. Wide-band-gap semiconductors such as SiC, GaN and ZnO have attracted interests from scientists in the past decades because of their increasing applications in short-wavelength photonic devices and high-power high-frequency electronic devices. Investigations of these materials show their potential in thermoelectric applications. In this paper, we have investigated the electronic structures and thermoelectric properties of the wide-band-gap semiconductors in different states based on first-principles calculations and Boltzmann transport theory. The structures and electronic properties of wide-band-gap semiconductors were investigated by first principles calculations using Quantum Espresso code and WIEN2k code, then the thermoelectric transport properties were then determined using Boltzmann transport theory, as implemented in the BOLTZTRAP code.

In first part, we have investigated the thermoelectric properties of the 3C, 2H, 4H, and 6H polytypes of the wide-band-gap (n-type) semiconductors SiC, GaN, and ZnO based on first-principles calculations and Boltzmann transport theory. Our results show that the thermoelectric performance increases from 3C to 6H, 4H, and 2H structures with an increase of hexagonality for SiC. However, for GaN and ZnO, their power factors show a very weak dependence on the polytype. Detailed analysis of the thermoelectric properties with respect to temperature and carrier concentration of 4H-SiC, 2H-GaN, and 2H-ZnO shows that the figure of merit of these three compounds increases with temperature, indicating the promising potential applications of these thermoelectric materials at high temperature. The significant difference of the polytype-dependent thermoelectric properties among SiC, GaN, and ZnO might be related to the competition between covalency and ionicity in these semiconductors.

In the second part the electronic and thermoelectric properties of group-III nitrides

---

(BN, AlN and GaN) 2D nanosheets are investigated based on the first-principles calculations and Boltzmann transport theory. Meanwhile, only n-BN and p-GaN doped nanosheets exhibit some difference to other XN nanosheets in thermoelectric properties. Compared with AlN and BN, p-GaN shows both bizarre band gaps and thermoelectric properties on biaxial strain. There is a direct-indirect band gap transitions in BN and GaN nanosheets along the increasing of the biaxial strain. For all of those three 2D nitrides, band gaps decrease when tensile strains increase. In addition, we also study the charge mobility and found that mobility can be controlled/tuned by strain. It was found that the mobilities of BN and AlN decrease from compression to enlargement. While, GaN mobility under the strain shows a “V” shape change. As for thermoelectric properties, n-type BN, p-type AlN and p-type GaN show relatively large ZT value at room temperature. Finally, we studied the relative peak power factor under strain. The peak power factors of n-type BN and p-type GaN appear strong dependence on biaxial strain, and a significant promoting of peak power factor of p-type GaN under compression has been found. The variation of the density of states in the different strains leads to the different thermoelectric performances of these 2D materials. Such difference is related to the competition between covalency and ionicity within these 2D compounds.

The last part involved in two experimental works. The first experiment was to investigate the Influence of nitrogen and magnesium doping on the properties of ZnO films. We perform projected density of states from the DFT calculations to compare with X-ray absorption spectra. DFT calculations helped to prove that nitrogen doping would hinder the growth of thin film, generate the NO defect, while magnesium doing promotes the growth of nitrogen-doped ZnO films, inhibiting (N<sub>2</sub>) O production and increasing nitrogen content. The second work was to Tuning the thermal conductivity of STO through annealing. The calculated partial density of states (PDOS) for oxygen and titanium are presented for comparison. And it helped to propose a structure evolution model to explain the thermal conductivity reduction mechanism.

**Key words:** Thermoelectric; Wide-band-gap; First principle

# 目录

<b>第一章 绪论</b>	<b>1</b>
1.1 热电效应以及 ZT 值的定义	1
1.1.1 热电效应	1
1.1.2 材料的 ZT 值	2
1.2 高 ZT 值材料的类型及其电子结构	3
1.2.1 高 ZT 值材料的类型	3
1.2.2 高 ZT 值材料的电子结构	4
1.3 提升 ZT 值的研究进展	7
1.3.1 高 ZT 值合金体材料	7
1.3.2 增加晶胞内的混乱度	7
1.3.3 低维热电材料	8
1.4 宽禁带半导体的热电应用潜力	8
1.5 本文研究意义以及主要内容	9
1.5.1 本文研究意义	9
1.5.2 本文主要内容	9
<b>第二章 理论基础以及计算方法</b>	<b>11</b>
2.1 绝热近似和 Hartree-Fock 方程	11
2.1.1 绝热近似理论	11
2.1.2 Hartree-Fock 方程	12
2.2 Hohenbery-Kohn 定理和 Kohn-Sham 方程	13
2.2.1 Hohenbery-Kohn 定理	13
2.2.2 Kohn-Sham 方程	14
2.3 LDA 和 GGA 两种交换关联	16
2.4 第一性原理下的电子输运系数计算	16
2.5 计算使用的软件包	17
2.5.1 Quantum espresso 软件	17
2.5.2 WIEN2k 软件	18
2.5.3 BoltzTrap 软件	18
<b>第三章 三种宽带半导体同构异形体热电性质研究</b>	<b>19</b>
3.1 研究背景	19
3.2 计算方法	20
3.3 结果和讨论	21
3.4 本章小结	29
<b>第四章 二维结构氮化物在应力作用下电子和热电性质研究</b>	<b>30</b>



---

4.1 研究背景 .....	30
4.2 计算方法 .....	31
4.3 结果与讨论 .....	32
4.4 本章小结 .....	48
<b>第五章 结合实验进行的简单计算 .....</b>	<b>50</b>
5.1 ZnO 掺 N 对其性质的影响 .....	50
5.2 STO 退火对其热电性质的影响 .....	51
5.3 本章小结 .....	53
<b>第六章 总结 .....</b>	<b>54</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>55</b>
<b>硕士期间论文 .....</b>	<b>62</b>
<b>致谢 .....</b>	<b>63</b>

---

# CONTENTS

<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
1.1 Thermoelectric effect and the definition of ZT value .....	1
1.1.1 Thermoelectric effect .....	1
1.1.2 The definition of ZT value .....	2
1.2 Compounds with high ZT and its electronic structure .....	3
1.2.1 Compounds with high ZT .....	3
1.2.2 Electronic structure of high ZT compounds .....	4
1.3 Researches on promoting ZT value .....	7
1.3.1 Alloy with high ZT .....	7
1.3.2 Complexity through disorder in the unit cell .....	7
1.3.3 Nanostructuring .....	8
1.4 Thermoelectric potential of wide-band-gap semiconductors.....	8
1.5 The significance and primary coverage of this study .....	9
1.5.1 The significance of this study.....	9
1.5.2 Primary coverage of this study.....	9
<b>Chapter 2 Basic concepts and computational methods.....</b>	<b>11</b>
2.1 Born-Oppenheimer approximation and Hartree-Fock equation .....	11
2.1.1 Born-Oppenheimer approximation .....	11
2.1.2 Hartree-Fock equation .....	12
2.2 Hohenbery-Kohn law and Kohn-Sham equation.....	13
2.2.1 Hohenbery-Kohn law .....	13
2.2.2 Kohn-Sham equation .....	14
2.3 LDA and GGA .....	16
2.4 First principles calculations of electron transport coefficient .....	16
2.5 Softwares in computation .....	17
2.5.1 Quantum espresso.....	17
2.5.2 WIEN2k.....	18
2.5.3 BoltzTrap .....	18
<b>Chapter 3 Thermoelectric properties of the polytypes of the wide-band-gap semiconductors SiC, GaN and ZnO .....</b>	<b>19</b>
3.1 Background of the chapter .....	19
3.2 Computational method .....	20
3.3 Results and discussions .....	21
3.4 Summary of the chapter.....	29
<b>Chapter 4 Electronic and thermoelectric properties of the group-III nitrides atomic sheets under biaxial strains .....</b>	<b>31</b>
4.1 Background of the chapter.....	31
4.2 Computational method .....	31

---

4.3 Results and discussions .....	32
4.4 Summary of the chapter.....	48
<b>Chapter 5 DFT calculations combine with experiments .....</b>	<b>50</b>
5.1 Nitrogen and magnesium doping on the properties of ZnO films .....	50
5.2 Tuning the thermal conductivity of STO through annealing .....	51
5.3 Summary of the chapter.....	53
<b>Chapter 6 Conclusion .....</b>	<b>54</b>
<b>References.....</b>	<b>55</b>
<b>Publications during master's study .....</b>	<b>62</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>63</b>

## 第一章 绪论

### 1.1 热电效应以及 ZT 值的定义

#### 1.1.1 热电效应

随着全球化石能源的日渐枯竭以及燃烧化石能源导致的温室效应，氢能，太阳能，风能，核能等清洁可再生的新能源成为科学家们关注的焦点，热电作为新能源中的一员，近年来在科研领域的研究也有新的进展[1-6]。热电材料可以把生活中产生的各种废热，利用热电模块直接转换成电能并被人们所利用。这里的废热，包括电力工厂的废热，计算机与汽车芯片的散热，以及核废料产生的热量等。而且由于其体积小，无需移动模块，可信赖程度高，很适合做成小的发电设备，尤其在未来的太空中很有用途。同时，热电与太阳能电池相结合的设计[7]更是有应用前景。

热电材料未来在解决全球能源问题上扮演角色的重要程度与热电模块的转换效率的高低相关。顾名思义，热电模块是可以直接将热能转换为电能，并且不产生污染的固态设备。其优点是可以再次把工业，生活中产生的废热生产电能，达到资源最大限度的利用，而缺点则是由于其过低的转换效率，以至于在很长一段时间内都没有能得到实际的应用，研究只能停留在实验室基础上。

热电理论涉及三个著名的效应[8]，即塞贝克效应（Seebeck effect），帕尔贴效应（Peltier effect）和汤姆逊效应（Thomson effect）。塞贝克效应，由塞贝克在 1821 年发现，当在导体两端加上温差的时候，导体中会产生电压，可以用方程 1-1[8]表示，其中 $V$ 是热电产生的电压， $\Delta T$ 是温度差， $\alpha$ 即塞贝克系数，整个过程如图 1-1 所示。

$$V = \alpha \Delta T \quad (1-1)$$

与塞贝克效应相反的，当在材料上通电的时候，会在材料两端产生温差，这称之为帕尔贴效应。汤姆逊效应则是把这两个过程在同种导体上联系起来。

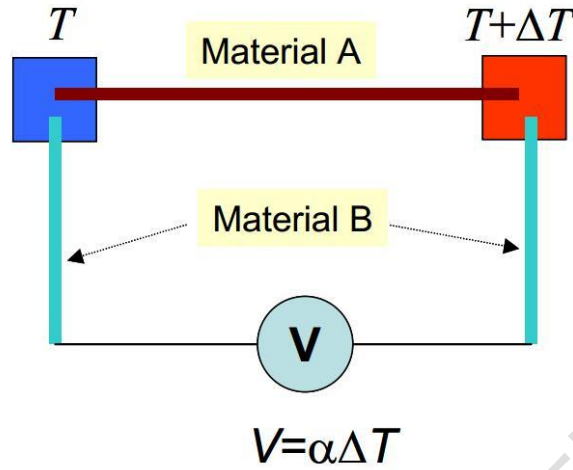


图 1-1：材料 A 的两端分别是冷端和热端，温差为  $\Delta T$ ，根据表达式 (1-1) 产生电压  $V$ 。图形引自文献[8]。

### 1.1.2 材料的 $ZT$ 值

热电设备的优劣直接取决于两个因素，外部因素即温差  $\Delta T$ ，内在因素即材料的热电优值  $ZT$ 。热电效率  $\eta$  可以用表达式 1-2 描述[9]：

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_{hot}} \frac{\sqrt{1 + ZT_{avg}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{avg}} + \frac{T_{cold}}{T_{hot}}} \quad (1-2)$$

其中  $T_{cold}$  和  $T_{hot}$  分别代表材料冷端和热端的温度值， $\Delta T$  是材料两端温度值之差， $T_{avg}$  是温度的平均值，这些都是我们可以确定的量。而根据数学的方法，我们可以得到，当  $Z$  越大的时候，热电效率  $\eta$  才会越高。我们定义一个无量纲的热电优值  $ZT$ ，由式 1-2 有，热电效率  $\eta$  随热电优值  $ZT$  的增大而增大。要获得高性能的热电材料就是增大材料的  $ZT$  值。热电材料之所以在现阶段没有得到广泛的应用，就是因为其较低的转换效率。直到上世纪 90 年代后，材料的热电优值才得到了很大的提升[8]。当材料的热电优值较大，比如大于 1 的时候，有可能产生很多新的，有潜力的热电技术的应用[8]，如在冷却系统，计算机芯片等方面，这对于解决能源问题无疑是一个帮助。

材料的  $ZT$  值是一个无量纲的物理量，可以用表达式 1-3 描述[9]，其中  $\sigma$  表示电导率， $S$  是材料的塞贝克系数， $\kappa$  是热导率， $T$  是温度。 $\kappa$  又由晶格热导率  $\kappa_l$  和电子的热导率  $\kappa_e$  两个部分组成。这其中  $\sigma S^2$  称之为功率因子 (*power factor*)，是

提高 $ZT$ 值的关键。

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T \quad (1-3)$$

所有这些变量，除去温度外，其他都与材料的电子结构有关，并且相互之间并不独立，这也就导致提高 $ZT$ 值变成了一个复杂的问题。

## 1.2 高 $ZT$ 值材料的类型及其电子结构

### 1.2.1 高 $ZT$ 值材料的类型

根据上面的分析，热电优值受到材料的电子结构的影响，而很多材料又被简单的分成导体，半导体和绝缘体，其能带宽度分别为 0，较小和很大，那这三种材料哪种更有成为高热电材料的潜力呢？从综述[8]引用的文献[10]中，我们可以看到温度在 300K 时候，导体，半导体和绝缘体热电性质的一个比较表格及图像，如图 1.2 所示。从图 1-2 中的表格中，我们可以看到，金属的电导率很大达到 $\sim 10^6$ 量级，但是其过小的塞贝克系数，导致其热电优值 $ZT$ 很小；同时绝缘体的塞贝克系数较大，但是其电导率太小，从而也不是合适的热电材料。

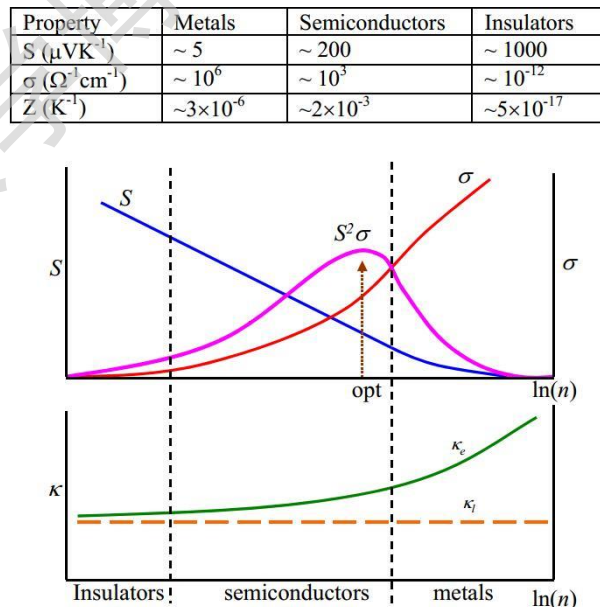


图 1-2: 图中的表格是温度在 300K 时候，金属，半导体以及绝缘体的热电性质的比较。图形则是塞贝克系数 $S$ ，电导率 $\sigma$ ，功率因子 $\sigma S^2$ ，晶格热导率 $\kappa_l$ 和电子热导率 $\kappa_e$ 与自由电子浓度的关系。最优的载流子浓度  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ，如图中的箭头所示。图形引自文献[8]。

综合图 1-2 中的信息，我们可以看到，相比纯粹的导体和绝缘体，半导体在热电应用方面更有优势，不仅仅因为其相对较高的功率因子，其热导率相对绝缘体而言也很小。所以我们把目光放到半导体材料中，去寻求更好的热电材料。

### 1.2.2 高 ZT 值材料的电子结构

从原理上而言，塞贝克系数 $S$ ，电导率 $\sigma$ 以及电子部分的热导率 $\kappa_e$ 都由材料的能带结构所决定，那么很自然的我们要问，究竟哪种类型的能带结构有更好的热电性能呢？Mahan和Sofo[11]用数学的方法回答了这个问题。

通过解玻尔兹曼方程获得的输运系数，并把所有的性质归纳到一个输运分布方程 $\Sigma(x)$ 中，他们把热电优值 $ZT$ 用如下的形式表达[11]：

$$ZT = \frac{\xi}{1 - \xi + A} \quad (1-4)$$

$$\xi = \frac{I_1^2}{I_0 I_2} \quad (1-5)$$

$$A = \frac{1}{\alpha I_2} \quad (1-6)$$

其中 $I_n$ 是无量纲量，定义为：

$$I_n = \int dx \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} s(x) x^n \quad (1-7)$$

$$s(x) = \hbar a_0 \sum (\mu + x k_B T) \quad (1-8)$$

$s(x)$ 是输运分布方程，在其中最为重要的是化学势 $\mu$ 。在式 1-6 中， $\alpha = (\frac{k_B}{e})^2 T \frac{\sigma_0}{\kappa_l}$ ， $\sigma_0 = \frac{e^2}{(\hbar a_0)}$ 由材料的常数决定， $k_B$ 是玻尔兹曼常数， $e$ 是电子电荷， $\hbar$ 是普朗克常量， $a_0$ 则是波尔半径。分析方程 1-4，如果我们考虑极端情况，用Delta方程作为输运分布方程，那么就可以获得最大的 $ZT$ 值。换言之，即若在化学势附近，电子的态密度有一个很高很窄的峰，就可以获得较大的 $ZT$ 值。那么此时有：

$$(ZT)_{max} = 0.146 \frac{v d n_i k_B}{\kappa_l} \quad (1-9)$$

在 1-9 中， $v$ 是载流子的群速度， $d$ 是自由程。选取一些典型的物理常数代入计算，最终他们获得的材料的 $ZT$ 值高达 14。当然，这种假设实现的只能在稀土材料上，但是他们的研究也为我们指出一个寻找高热电效率材料的方向，即（1）狭窄的能量分布，（2）和电场方向一致的高的群速度，（3）在态密度高峰处只有

很小的背底影响。

上述是从数学角度解释有高热电性能的材料能带特性，在Mahan和Sofo研究的基础上，另一篇文章[12]则从物理的角度说明究竟怎样的能带形态有更好的热电性能。

用玻尔兹曼的方程和弛豫时间近似理论，可以把电子的输运系数写成如下形式：

$$\sigma = e^2 X_0 \quad (1-10)$$

$$S = -\frac{1}{eT} \left( \frac{X_1}{X_0} - \mu \right) \quad (1-11)$$

$$\kappa_e = \frac{1}{T} \left( X_2 - \frac{X_1^2}{X_0} \right) \quad (1-12)$$

其中， $e$ 是电子电荷， $T$ 是绝对温度， $\mu$ 是化学势， $X_n (n = 0, 1, 2)$ 则是输运方程 $\Sigma(E)$ 的泛函：

$$X_n = \int_0^\infty \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) \Sigma(E) E^n dE \quad (1-13)$$

$e^2 \Sigma(E)$ 和电导率有相同的单位，在特殊的情况下：

$$\Sigma(E) = g(E) v_x^2(E) \tau(E) \quad (1-14)$$

$g(E)$ ， $v_x(E)$ 和 $\tau(E)$ 分别是态密度，沿输运方向的群速度和弛豫时间。在1-13中，积分的上限设置成无穷是为了数学计算的方便，这是被接受的。式中的费米狄拉克分布为：

$$-\frac{\partial f}{\partial E} = \frac{1}{k_B T} \frac{\exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right)}{\left[ \exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right) + 1 \right]^2} \quad (1-15)$$

在1-15中， $k_B$ 是玻尔兹曼常数。

文献[11]中引入 $\sigma_0 = \frac{e^2}{\hbar a_0} \sim 46000 S/cm$ ， $S_0 = \frac{k_B}{e} \sim 87 \mu V/K$ ， $\kappa_{e0} = S_0^2 \sigma_0 T$ 。

其中 $\hbar$ 是普朗克常量， $a_0$ 是波尔半径，那么热电系数可以被写成如下格式：

$$\sigma = \sigma_0 I_0 \quad (1-16)$$

$$S = S_0 \left( \frac{I_1}{I_0} \right) \quad (1-17)$$

$$\kappa_e = \kappa_{e0} I_0 \left[ \frac{I_2}{I_0} - \left( \frac{I_1}{I_0} \right)^2 \right] \quad (1-18)$$



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.